

XP-002316004

(C) WPI/Derwent

AN - 1997-475502 [44]

AP - JP19960026832 19960214

CPY - MITU

DC - A23 A92 Q32

FS - CPI;GMPI

IC - B29C49/00 ; B29C55/16 ; B29K67/00 ; B29L7/00 ; B65D1/09 ; C08G63/183

MC - A02-A07 A05-E04E A08-F03 A10-D05 A11-B02 A11-B02A A11-B10 A12-P06A

PA - (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

PN - JP9221540 A 19970826 DW199744 C08G63/183 008pp

PR - JP19960026832 19960214

XA - C1997-151327

XIC - B29C-049/00 ; B29C-055/16 ; B29K-067/00 ; B29L-007/00 ; B65D-001/09 ;
C08G-063/183

XP - N1997-396351

AB - J09221540 A poly(ethylene terephthalate) comprising main components of terephthalic acid as the dicarboxylic acid component and ethylene glycol as the diol component, is characterised in that it has diethylene glycol (DEG) component of 1.0- 4.0 mol. % based on the whole diol component, an intrinsic viscosity (IV) 0.60- 0.90 dl/g, a phosphorus element (P) content of 5- 25 ppm based on the whole polyester, a germanium element (Ge) content of 20- 60 ppm based on the whole polyester, a mol. ratio of P/Ge 0.4- 1.5, acetaldehyde (AA) content of 4 ppm or less based on the whole polyester, and a cyclic trimer (CT) content of 0.5 % or less based on the whole polyester.

- Also claimed is a hollow vessel, which is obtained by preparing a preform by injection or extrusion moulding polyester, by biaxially stretching and blow moulding it.

- Also claimed is a stretched film, which is obtained by stretching directionally a sheet which has been obtained by injection or extrusion moulding polyester.

- USE - This is useful for bottles for carbonated drinks, juice drinks, liquid seasonings, edible oils, sakes, and wines, besides films and sheets.

- ADVANTAGE - This has little byproducts of oligomers which cause stain on a metal mould on moulding and of AA which causes foreign odours to the contents, besides good productivity heat resistance, and high mechanical strength.

- (Dwg.0/0)

IW - POLY ETHYLENE TEREPHTHALATE HOLLOW VESSEL STRETCH FILM TEREPHTHALIC ACID DI CARBOXYLIC ACID COMPONENT ETHYLENE GLYCOL DIOL COMPONENT OLIGOMER CONTENT

IKW - POLY ETHYLENE TEREPHTHALATE HOLLOW VESSEL STRETCH FILM TEREPHTHALIC ACID DI CARBOXYLIC ACID COMPONENT ETHYLENE GLYCOL DIOL COMPONENT OLIGOMER CONTENT

NC - 001

OPD - 1996-02-14

ORD - 1997-08-26

PAW - (MITU) MITSUBISHI CHEM CORP

TI - Poly ethylene terephthalate, hollow vessels and stretched films - has terephthalic acid as the di:carboxylic acid component and ethylene glycol as the diol component with little oligomer content

A01 - [001] 018 ; G1069 G1025 G0997 D01 F28 F26 G1467 G1456 G1445 G4024 D63 F41 F90 E00 E21 D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D92 ; R00702 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21 ; R00822 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D82 F28 F26 ; H0033 H0011 ; P0884 P1978 P0839

(C) WPI/Derwent

H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D63 D90 E21 E00 ; S9999 S1434 ;
S9999 S1285-R ; S9999 S1536-R ; S9999 S1581 ; L9999 L2528 L2506 ;
L9999 L2653 L2506 ; L9999 L2186-R ; L9999 L2197 L2186 ; L9999 L2517
L2506 ; S9999 S1387 ; H0259 ; K9723 ; S9999 S1456-R ;
- [002] 018 ; ND09 ; B9999 B4535 ; B9999 B3703 B3690 ; Q9999 Q8399-R
Q8366 ; Q9999 Q8435 Q8399 Q8366 ; B9999 B5152-R B4740 ; B9999 B3678
B3554 ; N9999 N6586-R ; N9999 N5970-R ; N9999 N6484-R N6440 ;
N9999 N6451 N6440 ; N9999 N5925 N5914 ; B9999 B5163 B5152 B4740 ;
Q9999 Q7589-R ; B9999 B4499 B4466 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999
B4091-R B3838 B3747 ; B9999 B4751 B4740 ; B9999 B4795 B4773 B4740 ;
N9999 N5845 ;
- [003] 018 ; R12837 D00 F20 O- 6A Ge 4A ; C999 C102 C000 ; C999 C306
;
- [004] 018 ; R01711 D00 D60 H- O- 6A P- 5A ; A999 A511 A486 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221540

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/183	N M Z		C 0 8 G 63/183	N M Z
B 2 9 C 49/00			B 2 9 C 49/00	
			55/16	
B 6 5 D 1/09			B 6 5 D 1/00	A
// B 2 9 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-26832

(22) 出願日 平成8年(1996)2月14日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 小見山 恵

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 徳重 諭

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 木代 修

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート、中空容器および延伸フィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 成形時に金型などの汚染を起こすオリゴマー含量が少なく、成形時のオリゴマーとアセトアルデヒドの副生も少なく、かつ、従来のPETと同等以上の耐熱性を有する生産性の高いポリエステルを提供する。

【解決手段】 ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするポリエステルであって、ジエチレングリコール成分を全ジオール成分に対して1.0~4.0モル%含有し、極限粘度が0.60~0.90dl/g、リン含有量が全ポリエステルに対して5~25ppm、ゲルマニウムが全ポリエステルに対して20~60ppm、ゲルマニウムに対するリンのモル比が0.4~1.5、アセトアルデヒドの含有量が全ポリエステルに対して4.0ppm以下、環状三量体の含有量が全ポリエステルに対して0.5%以下のもの。またその成形品。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするポリエステルであって、ジエチレングリコール成分を全ジオール成分に対して1.0～4.0モル％含有し、極限粘度が0.60～0.90dl/g、リン元素の含有量が全ポリエステルに対して5～25ppm、ゲルマニウム元素の含有量が全ポリエステルに対して20～60ppm、ゲルマニウム元素に対するリン元素のモル比が0.1～1.5、アセトアルデヒドの含有量が全ポリエステルに対して4.0ppm以下、環状三量体の含有量が全ポリエステルに対して0.5％以下であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステルの射出成形または押出成形によってプリフォームを成形した後、二軸延伸ブロー成形してなる中空容器。

【請求項3】 請求項1記載のポリエステルの射出成形または押出成形して得られるシート状物を、少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はボトルをはじめフィルム・シートなどに有用なポリエステルに関する。詳しくは、本発明は成形時に金型などの汚染を起こすオリゴマーや、内容物の異臭を起こすアセトアルデヒドの副生量が少なく、生産性、耐熱性、機械的強度などに優れたポリエステルおよびその成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという）は機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性、ガスバリアー性などに優れており、また軽量、安価であるので、各種シート、容器として幅広く包装材料に用いられ、特に、炭酸飲料、果汁飲料、液体調味料、食用油、酒、ワイン用の容器としての伸びが著しい。このようなPETをボトルの原料として用いる場合、射出成形機で中空成形体用のプリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型内で延伸ブローしてボトルが成形される。また、果汁飲料などのように熱充填を必要とする内容液用のボトルの場合には、そのブロー金型中あるいは、別途設けた金型中でさらに、熱固定してボトルに成形されるのが一般的である。しかし、成形に用いる従来のPETのチップ中には、オリゴマーが主成分の環状三量体の量として、溶融重合チップで通常1～2重量％、固相重合チップでも通常0.5～1.0重量％含有されており、これらのオリゴマー類が、成型時に金型などの装置類に付着し、系内を汚染する。この金型などの汚染は、成形品の表面肌荒れや白化などの原因となる。このため、金型などをなるべく頻繁に清掃する必要がある。

【0003】また、アセトアルデヒドは、溶融チップで

通常、数10ppm、固相重合チップでも数ppm含有されており、さらに成形時にも副生し、味や臭いを悪化させる原因となると推定される。そこで従来、固相重合時間を延長したり、触媒量を多くして、低オリゴマー化が試みられているが、このような方法によるオリゴマーの低減化には限度があり、しかも経済的な方法とは言えない。また、熱水処理等によって副生環状三量体の低減や成形時の副生アセトアルデヒドの低減を図るという方法が開示されているが、この方法も同様に経済的な方法ではない。一方、PETに類似した性質を有する共重合ポリエステルとすることで低オリゴマー化することも提案されており、例えば、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸とイソフタル酸を用いた共重合ポリエステルや、グリコール成分として、エチレングリコールとジエチレングリコールとシクロヘキサジメタノールを用いた共重合ポリエステルなどが知られている。しかしながら、これらは口栓部の耐熱性が低下するので好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、成形時に金型などの汚染を起こすオリゴマー含量が少なく、成形時のオリゴマーとアセトアルデヒドの副生も少なく、かつ、従来のPETと同等以上の耐熱性を有する生産性の高いポリエステルの提供することを解決課題とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために、鋭意検討した結果、特定の組成を有するPETによれば、副生するオリゴマーおよびアセトアルデヒドの抑制効果が顕著に有ることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明の要旨は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするポリエステルであって、ジエチレングリコール成分を全ジオール成分に対して1.0～4.0モル％含有し、極限粘度が0.60～0.90dl/g、リン元素の含有量が全ポリエステルに対して5～25ppm、ゲルマニウム元素の含有量が全ポリエステルに対して20～60ppm、ゲルマニウム元素に対するリン元素のモル比が0.4～1.5、アセトアルデヒドの含有量が全ポリエステルに対して4.0ppm以下、環状三量体の含有量が全ポリエステルに対して0.5％以下であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート、これを射出成形または押出成形によってプリフォームを成形した後、二軸延伸ブロー成形してなる中空容器、および前記ポリエチレンテレフタレートを射出成形または押出成形して得られるシート状物を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルムに存する。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において対象となるPETは、ジカルボン酸成分

としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主成分とするポリエステルであり、全構成繰返し単位に対するテレフタル酸およびエチレングリコールから成るオキシエチレンオキシテレフタロイル単位（以下、ET単位という）の比率は通常80当量%以上である。また、本発明におけるPETは、ET単位以外の構成繰返し単位を20当量%未満の範囲で含んでもよい。本発明のPETは、PETを構成するジオール単位としてジエチレングリコール単位（以下、DEGという）が、全ジオール単位中1.0～4.0モル%、好ましくは1.2～3.0モル%である。DEG単位が1.0モル%に満たない場合は、成形時に金型に付着するオリゴマーの低減効果が少なく、かつ成形体の透明性が低下し、従来のPET以上の優位性が認められない。

一方、DEG単位が4.0モル%を超える場合は耐熱性が低下するため好ましくない。

【0008】DEGは、ジエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体の所定量を重合原料として用いるほか、重合反応中に一部副生するため、反応条件、添加剤などを適宜選択することのみによっても、重合後に得られるPET中のDEG量をコントロールすることができる。この場合の添加剤としては、DEG量を減少させる場合には、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物等が挙げられ、これらを少量添加することによってDEGの生成を抑制することができる。

一方、DEG量を増加させる場合には、硫酸などの無機酸、安息香酸などの有機酸を重合原料中に少量添加することによりDEGの生成を促進することもできる。これらのDEGの生成量をコントロールする添加剤は、特に使用する必要はないが、必要に応じ、通常、全重合原料の0.001～1.0重量%、好ましくは0.005～1.0重量%使用される。

【0009】また前述したように、本発明のPETはテレフタル酸以外のジカルボン酸成分およびエチレングリコール、ジエチレングリコール以外のジオール成分を少量含んでもよい。テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンドикаルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸およびこれらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ならびにこれらジカルボン酸のエステル類、オキシ酸またはその誘導体としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、グリコール酸などが挙げられる。また、エチレングリコールおよびジエチレングリコール以外のジオール成分としては、

1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールのような脂環式グリコールやさらにはビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体などを挙げることができる。

【0010】本発明のPETの極限粘度〔フェノール・テトラクロロエタン（重量比1：1）の混合溶媒を用いて30℃で測定した値〕は、0.6～0.9dl/g、好ましくは0.68～0.82dl/g、さらに好ましくは0.7～0.8dl/gの範囲である。極限粘度が0.6dl/g未満では、成形品に加工後に十分な強度を持ち得ない。また、極限粘度が0.9dl/gを超える場合は、熔融時の粘度が高くなりすぎ、例えば射出・押出成形等の際、成形機内での剪断発熱が大きくなるため、オリゴマーやアセトアルデヒドが、多量に副生することになり、結果的には、金型の汚染改良が認められなかったり、味や臭いに問題が生じたりするため好ましくない。本発明のPETは特定量のゲルマニウム元素およびリン元素を含有することの特徴とする。本発明のPETのゲルマニウム元素の含有量は、全ポリエステルに対して20～60ppm、好ましくは20～40ppm、さらに好ましくは20～35ppmである。ゲルマニウム元素量が20ppm未満では、副生するアセトアルデヒドが増加し、色調が悪化するため好ましくない。ゲルマニウム元素量が60ppmを超える場合には、成形時の分解反応速度が上がるため、アセトアルデヒドや環状三量体の副生が多くなり好ましくない。

【0011】本発明のPETのリン元素の含有量は、全ポリエステルに対して5～25ppm、好ましくは10～23ppm、さらに好ましくは13～20ppmである。リン元素量が5ppm未満であると、熱安定性の低下による成形時の極限粘度の低下が生じるため、結晶化が速くなり、そのためヘーズが悪化するため好ましくない。リン元素量が25ppmを超えると、環状三量体やアセトアルデヒドの副生を十分に抑制することができない。また、本発明のPETは、ゲルマニウム元素とリン元素の量比が一定範囲内にあることを特徴とする。すなわち、ゲルマニウム元素に対するリン元素のモル比は0.4～1.5の範囲内である。このモル比が0.4未満であると、低温成形時において、結晶化が速くなり、そのためヘーズが悪化する原因となったり、熔融成形時の熱安定性が低下する。またモル比が1.5を超えると、環状三量体、および副生アセトアルデヒドの低減効果が低くなる。

【0012】本発明のPETのアセトアルデヒドの含有量は、全ポリエステルに対し4ppm以下、好ましくは3.5ppm以下、さらに好ましくは3ppm以下である。アセトアルデヒドの含有量が4ppmを超えるPET

Tを成形に用いた場合には、成形時のアセトアルデヒドの副生を抑制したとしても、成形後の絶対量が多いため、中空容器等に用いた場合、味、および臭いの悪化の原因となる。さらに、環状三量体の含有量は、全ポリエステル中0.5重量%以下、好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.4重量%以下、最も好ましくは0.35重量%以下である。環状三量体の含有量が0.5%を超えると、アセトアルデヒドの場合と同様に、成形時の副生オリゴマー量が抑制されても絶対量が多くなり、金型等の汚染が顕著に認められるので好ましくない。

【0013】また、本発明のPETをペレット化する場合、ペレットの大きさが、熔融成形時の環状三量体やアセトアルデヒドの副生を抑制するために重要になる場合もある。つまり、ペレットが大きい場合は、熔融時に剪断発熱が大きくなる場合があり、その場合、樹脂が熱を受けている度合いが大きくなることにより、環状三量体やアセトアルデヒドの副生が多くなる。一方、小さすぎる場合も、樹脂が熔融するのに要する時間が短くなりすぎるため、熱を受けている時間が長くなり、そのため環状三量体やアセトアルデヒドの副生が多くなる。好ましいペレットの大きさは、例えばペレットの重量で表すと、12~28mg/個、より好ましくは18~25mg/個である。

【0014】本発明のPETは、PETについて従来公知の方法に準じて、熔融重合およびそれに引き続く固相重合を行うことにより製造することができ、以下、製造方法について詳細に述べる。熔融重合法としては、例えば、上記したようなテレフタル酸およびエチレングリコールを主体とする原料を用いて用いて、加圧下で直接エステル化反応を行った後、さらに昇温するとともに次第に減圧とし重縮合反応させる方法がある。あるいは、テレフタル酸ジメチルエステルとエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行い、その後、得られた反応物をさらに重縮合することで製造できる。このような重縮合反応は、1段階で行っても複数段階に分けて行ってもよい。複数段階で行う場合、重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度が通常250~290℃、好ましくは260~280℃であり、圧力が通常500~20mmHg、好ましくは200~30mmHgであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常265~300℃、好ましくは270~295℃であり、圧力が通常10~0.1mmHg、好ましくは5~0.5mmHgである。

【0015】重縮合反応を2段階で実施する場合は、第1段階目および第2段階目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段階目から最終段階目の1段階までの重縮合反応の反応条件は上記1段階目の反応条件と最終段階目の反応条件との間の条件である。例えば、重縮合反応が3段階で実施

される場合には、第2段階目の重縮合反応の反応温度は通常260~295℃、好ましくは270~285℃であり、圧力は通常50~2mmHg、好ましくは40~5mmHgの範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度に特に制限はないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段階目の重縮合反応器から得られるポリマー（以下、プレポリマーという）の極限粘度は、通常0.5~0.7dl/g、好ましくは0.55~0.65dl/gである。得られたプレポリマーは、通常、熔融押出成形により粒状のチップに成形されるが、プレポリマーの極限粘度が上記範囲以下の場合には、チップ化が困難となり、また、上記範囲以上では、反応缶からのプレポリマーの抜き出しが困難となり、さらに固相重合に供した場合のオリゴマーの低減効果が少なくなることがある。

【0016】プレポリマーの粒状チップは、2~5mm、さらには2.2~4mmの平均粒径を有することが望ましい。以上のエステル化反応、エステル交換反応および重縮合反応では、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、安定剤などを使用する。エステル交換触媒としては、公知の化合物、例えば、カルシウム、チタン、マンガン、亜鉛、ナトリウムおよびリチウム化合物などの1種以上を用いることができるが、透明性の観点からマンガン化合物が特に好ましい。重縮合触媒としては、公知のゲルマニウム化合物を用いるが、その他にもアンチモン、チタンおよびコバルト化合物などの1種以上を併用してもよい。ゲルマニウム化合物としては、ゲルマニウムの酸化物、無機酸塩、ハロゲン化物、硫化物などが例示される。ゲルマニウム化合物の使用割合は、全重合原料中、触媒中のゲルマニウム元素の重量として、20~60ppmの範囲であることが必要である。20ppm未満であると、熔融重合時の重合速度が著しく低下し、そのために副生するアセトアルデヒドが増加し、色調が悪化するため好ましくない。

【0017】また、本発明のPETを得るには、安定剤としてリン化合物を用いる。具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリステシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステル、およびリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸などが挙げられるリン化合物の使用割合は、全重合原料中、触媒中のリン元素の重量として、5~25ppmの範囲である。また、本発明においては、PET

中のゲルマニウム元素に対するリン元素のモル比が0.4～1.5の範囲内となるように添加することが必要である。これらの触媒および安定剤の供給方法は、原料スラリー調製時や、エステル化反応またはエステル交換反応の任意の段階において供給することができ、さらに、重合反応工程の初期に供給することもできる。

【0018】以上、熔融重合により製造されるプレポリマーの組成（構成単位）は、プレポリマーを固相重合に供することにより得られる本発明のPETと実質的に同一である。またプレポリマー中の末端カルボキシル基の濃度については、通常15～30当量/トン、好ましくは18～25当量/トンである。かかる範囲に満たない場合には、固相重合性が悪く、極限粘度を大きくするのに長時間を要することがある。かかる範囲を超える場合には、固相重合に供した際のオリゴマーの低減効果が少ない傾向がある。次に、本発明のPET樹脂を得るためには、通常、上述の熔融重合により得られたプレポリマーチップに、さらに固相重合処理を施す。固相重合に供されるプレポリマーチップは、あらかじめ固相重合を行う温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重合工程に供給してもよい。このような予備結晶化は、プレポリマーチップを乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分間～4時間加熱して行うことができ、あるいはプレポリマーチップを水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気中で、通常120～200℃の温度に1分間以上加熱して行うこともできる。

【0019】上記のようなプレポリマーチップが供給される固相重合工程は、少なくとも1段からなり、重合温度が通常190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が通常1kg/cm²G～10mmHg、好ましくは、0.5kg/cm²G～100mmHgの条件下で、窒素、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガス流通下で実施される。固相重合時間は、温度が高いほど短時間で所望の物性に到達するが、通常1～50時間、好ましくは5～30時間、さらに好ましくは10～25時間である。以上の固相重合処理の条件を適宜選択することにより、本発明のPETを得ることができる。このようにして得られた本発明のPETは、一般的に用いられる熔融成形法を用いてフィルム、シート、容器、その他の包装材料を成形することができる。また、PETを少なくとも一軸方向に延伸することにより機械的強度を改善することが可能である。本発明のPETからなる延伸フィルムは、射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常PETの延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。また圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

【0020】延伸フィルムを製造するにあたっては、延伸温度は本発明のPET樹脂のガラス転移温度とそれよ

り70℃程度高い温度の間に設定すればよく、通常は60～170℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1.1～10倍、好ましくは1.5～8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば、縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1～8倍、好ましくは1.5～5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率・横方向倍率は通常0.5～2、好ましくは0.7～1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は、通常圧空などによる緊張下、120℃～融点、好ましくは150～230℃で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

【0021】中空成形体を製造するにあたっては、本発明のPETから成形したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来PETのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には、例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットバリソン法あるいはコールドバリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は、通常260～280℃の範囲である。延伸温度は、通常70～120℃、好ましくは80～110℃で、延伸倍率は、通常縦方向に1.5～3.5倍、円周方向に2～5倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする内容液の場合には、一般的に、さらにブロー金型内で熱固定し、さらに耐熱性を付与して使用される。熱固定は、通常圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは120～180℃で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。本発明で使用した種々の測定法を以下に示す。

(1) 極限粘度（以下、IVという）

フェノール・テトラクロロエタン（50/50重量比）中、30℃で測定した。

(2) 環状3量体含有量（以下、CT量という）

PET試料200mgをクロロホルム・ヘキサフルオロイソプロパノール（容量比3/2）混液2mlに溶解し、さらにクロロホルム20mlを加えて希釈した。これにメタノール10mlを加え、試料を再析出させ、濾過した後の濾液を得た。濾液を乾固後、残渣をジメチルホルムアミド25mlに溶解した液について液体クロマトグラフで分析定量した。

【0023】(3) アセトアルデヒド含有量（以下、A

A量という)

160℃で2時間水抽出後、ガスクロマトグラフで定量した。

(4) ゲルマニウム元素含有量(以下、Ge量という)
PET試料2.0gを硫酸存在下、常法により分解灰化し、蒸留水で100mlに定容したものについて発光分光分析法により定量した。

(5) リン元素含有量(以下、P量という)

ゲルマニウム元素含有量の分析と同様にして、発光分光分析法にて定量した。

(6) 末端カルボキシル基濃度(以下、AVという)

PET試料100mgを、ベンジルアルコール5mlに加熱溶解させ、これにクロロホルム5mlを加えて希釈後、フェノールレッドを指示薬として、0.1N-水酸化ナトリウム-ベンジルアルコール溶液により滴定し、定量した。

(7) ジエチレングリコール量(以下、DEGという)
常法により加水分解し、生成したジオール体成分をガスクロマトグラフで定量した。

【0024】実施例1

テレフタル酸13.0kg、およびエチレングリコール5.82kgのスラリーを調製し、あらかじめ0.30kgのビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを追加して、温度を250℃に保持したエステル化槽に4時間かけて順次供給した。供給終了後、1時間エステル化反応を進行させた後、半量を重縮合槽に移し、リン酸0.48g(対ポリマー63ppm)および二酸化ゲルマニウム0.92g(対ポリマー120ppm)を仕込み、250℃から278℃まで漸次昇温するとともに、常圧から漸次減圧し、0.5mmHgに保持した。反応を3時間行った後、溶融押出成形によって、CT0.9重量%、極限粘度0.54dl/g、AV24当量/トン、Ge量43ppm、P量20重量ppm、AA42ppmのプレポリマーのチップを得た。次に、プレポリマーチップ表面を攪拌結晶化機(Bepex社式)にて150℃で結晶化させた後、静置固相重合塔に移し、20リットル/kg/hの窒素流通下、約140℃で3時間乾燥後、210℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。得られた固相重合チップの物性を下記表1に示す。

【0025】次に、得られた固相重合チップを使用し、シリンダー各部およびノズル温度275℃でスクリー回転数100rpm、射出時間10秒、金型冷却水温10℃に設定した東芝(株)射出成形機IS-60Bでプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自製結晶化機で加熱結晶化させた後、予熱炉温度90℃、ブロー圧力20kg/cm²、成形サイクル10秒に設定した延伸ブロー成形機でブロー成形し、胴部平均肉厚300μm、内容積1lの瓶とし、引続いて150℃に設定した金型内で圧空緊張下、10秒間熱固定した。得ら

れたボトルの物性値を下記表2に示す。また、1000本の瓶を連続成形したが、射出成形、延伸ブロー成形、および熱固定のいずれの金型も汚染は認められなかった。さらに、90℃で殺菌し、85℃まで冷却したオレンジ果汁液を上述の瓶に充填し、密栓後15分間倒置したが、液洩れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

【0026】また、上記固相重合チップを用いて、シリンダーおよびノズルの各部温度を275℃、スクリー回転数40rpm、押出量80g/分に設定した30mm径押出機で肉厚300μmのシートを成形した。連続的に10時間押出成形を継続したが、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。さらに、この押出シートを槽内90℃に設定したロンク延伸機(T. M. Long社製)で3/3倍に同時に二軸延伸した後、緊張下、オープン中、200℃で120秒間熱固定し、100μm肉厚の延伸フィルムを得た。この延伸フィルムは、極限粘度0.77dl/g、CT量0.42重量%であった。一方、上記シートを、シート温度120℃、圧空4.0kg/cm²、真空度500mmHg、冷却金型40℃に設定した圧空真空成形機((株)浅野研究所製)を用い、シート状の薄肉容器を製造した。容器片の降伏強度は570kg/cm²、破断強度は720kg/cm²、極限粘度0.77dl/g、CT量0.41重量%であった。

【0027】実施例2

リン酸0.38g(対ポリマー50ppm)、二酸化ゲルマニウム0.74g(対ポリマー97ppm)の条件で、実施例1と同様に重縮合反応を行い、CT量1.05重量%、極限粘度0.55dl/g、AV25当量/トン、AA43ppmのプレポリマーを得た。次に実施例1と同様にして、210℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。得られた固相重合チップの物性を表1に示す。固相重合チップのGe量は35ppm、P量は16ppmであった。このチップより実施例1と同様にして1l容器を熱固定瓶を得た。得られた瓶の物性を表2に示す。また、実施例1と同様に連続運転を行っても金型の汚染は認められなかった。さらに、実施例1と同様に実施した熱充填試験でも瓶にほとんど変化は見られなかった。

【0028】実施例3

リン酸0.25g(対ポリマー32ppm)、二酸化ゲルマニウム0.54g(対ポリマー70ppm)の条件で、実施例1と同様に重縮合反応を行い、CT量1.07重量%、極限粘度0.56dl/g、AV24当量/トン、AA40ppmのプレポリマーを得た。次に実施例1と同様にして、210℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。得られた固相重合チップの物性を表1に示す。固相重合チップのGe量は25ppm、P量は10ppmであった。このチップより実施例1と同

様にして11容器の熱固定瓶を得た。得られた瓶の物性を表2に示す。また、実施例1と同様に連続運転を行っても金型の汚染は認められなかった。さらに、実施例1と同様に実施した熱充填試験でも瓶にほとんど変化は見られなかった。

【0029】比較例1

リン酸の添加量を1.34g(対ポリマー175ppm)にした以外は実施例1と同様に重縮合反応を行い、CT量1.05重量%、極限粘度0.55dl/g、AV27当量 トン、AA51ppmのプレポリマーを得た。次に実施例1と同様に、210℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。得られた固相重合チップの物性を表1に示す。固相重合チップのGe量は42ppm、P量は55ppmであった。このチップより実施例1と同様に得た11容器の熱固定瓶の物性を表1に示す。得られた瓶では実施例1と同様の熱充填試験は良好であったが、連続成形後の金型を観察したところ、薄い白膜状の付着物が認められた。さらに、上記固相重合チップを、射出成形機のシリンダー各部およびノズル温度を270℃として、実施例1と同様にプリフォームを成形した。しかし、得られたプリフォームは白化して不透明なものであり、正常な成形が行えなかった。

【0030】比較例2

リン酸の添加量を0.14g(対ポリマー19ppm)にした以外は実施例1と同様に重縮合反応を行い、CT量1.05重量%、極限粘度0.55dl/g、AV24当量 トン、AA40ppmのプレポリマーを得た。次に実施例1と同様に、210℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。得られた固相重合チップの物性を表1に示す。固相重合チップのGe量は47ppm、P量は6ppmであった。このチップより実施例

1と同様に11容器を連続成形し、金型を観察したが付着物等はほとんど認められなかった。しかし、得られた容器の一部に胴部の白化、および底部に亀裂が見られ、正常な成形が行えなかったため、熱充填試験は行わなかった。

【0031】比較例3

実施例1と同様の条件で重縮合反応を行い、CT量1.07重量%、極限粘度0.59dl/g、AV23eq トン、AA40.2ppmのプレポリマーを得た。得られた溶融重合チップを結晶化のみして得たチップの物性を表1に示す。また、得られた結晶化チップは、Ge量43ppm、P量20ppmであった。得られた結晶化チップを、射出成形機のシリンダー各部およびノズル温度を275℃として、実施例1と同様にプリフォームを成形した。しかし、得られたプリフォームは白化して不透明なものであったため、ボトル成形は行わなかった。

【0032】比較例4

重合時間を5時間とした以外は、実施例1と同様に重縮合反応を行い、CT量1.12重量%、極限粘度0.70dl/g、AV29eq トン、AA71ppmのプレポリマーを得た。次に固相重合時間を10時間としたこと以外は実施例1と同様に固相重合し、固相重合チップを得た。得られた固相重合チップは、Ge量43ppm、P量21ppmであった。このチップより実施例1と同様に得た11容器の熱固定瓶の物性を表2に示す。得られた瓶は実施例1と同様に、熱充填試験は良好であったが、連続成形後の金型を観察したところ、薄い白膜状の付着物が認められた。以上、得られた結果をまとめて下記表1および2に示す。

【0033】

【表1】

表 1

	含有元素量			レジン物性				
	Ge	P	P/Ge モル比	極限 粘度	DEG	AA	AV	CT量
実施例1	43	20	1.09	0.81	2.0	2.8	11	0.32
実施例2	35	16	1.07	0.80	1.9	2.9	12	0.33
実施例3	25	10	0.94	0.78	2.5	2.8	11	0.36
比較例1	42	55	3.07	0.79	2.3	2.8	13	0.53
比較例2	45	6	0.31	0.79	1.8	2.9	12	0.41
比較例3	43	20	1.09	0.58	2.0	24.2	23	1.07
比較例4	43	21	1.14	0.80	3.5	9.3	19	0.72

【0034】

【表2】

表 2

	ボトル物性			金型 の 改良 効果	熱 充 填 試 験	官 能 検 査
	極限 粘度	AA量	CT量			
実施例 1	0.78	10.9	0.38	○	○	○
実施例 2	0.77	11.9	0.39	○	○	○
実施例 3	0.75	12.0	0.39	○	○	○
比較例 1	0.76	14.9	0.62	×	○	△
比較例 2	0.71	16.3	0.43	○	—	—
比較例 3	0.49	—	—	—	—	—
比較例 4	0.77	26.4	0.65	×	○	×

金型汚染の効果： ○有り、△なし

熱充填試験結果： ○良好、△変形等あり

官能検査結果： ○臭気がほとんど感じられない、△臭気がごくわずかに感じられる、△臭気が明確に感じられる

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、成形時に金型などの汚染を起こすオリゴマー含量が少なく、成形時のオリゴマーとアセトアルデヒドの副生も少なく、かつ、従来のP

ETと同等以上の耐熱性を有する生産性の高いポリエステルを提供することができ、本発明の工業的価値は高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 2 9 L 7:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所